

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C01F 7/36</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/12547</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 11. Mai 1995 (11.05.95)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE94/01089 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 15. September 1994 (15.09.94) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 43 37 643.6      4. November 1993 (04.11.93)      DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> RWE-DEA AKTIENGESELLSCHAFT FÜR MINERALOEL UND CHEMIE [DE/DE]; Überseering 40, D-22297 Hamburg (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> NOWECK, Klaus [DE/DE]; Sylter Strasse 19, D-25541 Brunsbüttel (DE). SCHIMAN-SKI, Jürgen [DE/DE]; Virchow Strasse 11a, D-25541 Brunsbüttel (DE). MEYER, Arnold [DE/DE]; Hohe Geest 11, D-25693 St. Michaelisdonn (DE). <b>(74) Anwalt:</b> SCHUPFNER, Gerhard, D.; Müller, Schupfner & Gauger, Karlstrasse 5, D-21244 Buchholz (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KE, KP, KR, KZ, LK, LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR PRODUCING WATER-DISPERSIBLE ALUMINIUM HYDRATES WITH A BOEHMITIC STRUCTURE AND THE USE THEREOF		
<b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON WASSERDISPERGIERBAREN TONERDEHYDRATEN BÖHMITISCHER STRUKTUR UND ANWENDUNG DERSELBEN		
<b>(57) Abstract</b> <p>The description relates to a process for producing aluminium hydrates of boehmitic structure. Said aluminium hydrates are dispersible in water. The boehmite or pseudo-boehmite is present in the colloidal dispersions obtained with a pH of between 3 and 7 with nanocrystalline structures (&lt; 4 nm), giving the dispersion an unusually high translucency.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten böhmischer Struktur bereitgestellt. Diese Tonerdehydrate sind in Wasser dispergierbar. In den erhaltenen kolloidalen Dispersionen mit einem pH-Wert zwischen 3 und 7 liegt der Böhmite bzw. Pseudoböhmite in nanokristallinen Strukturen (&lt; 4 nm) vor, die der Dispersion eine ungewöhnlich hohe Transluzenz verleihen.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

## Verfahren zur Herstellung von wasserdispergierbaren Tonerdehydraten böhmitscher Struktur und Anwendung derselben

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren, nanokristallinen Tonerdehydraten böhmitscher Struktur und Anwendung derselben.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Aluminiumoxidhydraten (Tonerdehydraten) hängen weitestgehend von den Verfahrensmaßnahmen bei der Herstellung ab. Es sind Herstellungsverfahren bekannt, mit denen angestrebt wurde, die für eine bestimmte anwendungstechnische Verwendung speziell benötigte Eigenschaft einzustellen. Auch die Herstellung von wasserdispergierbaren Tonerdehydraten ist bereits beschrieben.

Gemäß der DE 2 408 233-C2 wird säuredispergierbarer Böhmit verwendet und dieses pulverige Material vornehmlich in einem Wirbelbett mit gasförmigen Säuren (z. B. Chlorwasserstoff oder  $\text{NO}_2$ ) begast. Dieser Prozeß geht von kommerziell erhältlichen Böhmitpulvern aus, die nachbehandelt werden müssen, um sie wasserdispergierbar zu machen. Aufgrund der gegebenen hohen Kristallinität der Ausgangspulver ( $> 5 \text{ nm}$ , röntgenographisch bestimmt am 021-Reflex des Böhmits) erzielt man aus solchen nachbehandelten Pulvern unter Zusatz von Wasser Dispersionen, die zwar eine hohe Dispergierbarkeit ( $D > 97 \%$ ) aufweisen, jedoch stets in ihrer optischen Erscheinung milchig trüb sind. Diese Dispersionen haben niedrig Transluzenzwerte von 0 - 50 %.

...

Die Transluzenzwerte sind ein Maß für die Größe der in der Dispersion vorliegenden kolloidalen Böhmitteilchen. Je höher der Transluzenzwert, desto kleiner sind die Kolloide. Je kleiner die Kolloide in der Dispersion, desto größer ist ihre spezifische Oberfläche. Je größer die spezifische Oberfläche, desto stärker sind die Bindekräfte der Partikel.

Gemäß US 4 676 928-A wird Tonerdehydrat-Aufschlammung aus der wäßrigen Phase des Ziegler-Prozesses mit Säuren versetzt. Die so behandelte Tonerdehydrataufschlammung wird bei pH-Werten zwischen 5 und 9 einer hydrothermalen Alterung unterzogen und getrocknet. Mit der Alterung einher geht ein starker Anstieg der Kristallinität des Tonerdehydrats. Es werden Kristallitgrößen zwischen 8,5 und 25 nm erreicht. Die aus diesem Prozeß erhaltenen böhmitischen Pulver sind ebenfalls leicht wasserdispergierbar ( $D > 98 \%$ ), führen aber auch zu milchigen bis milchig trüben Dispersionen. Die Transluzenzwerte solcher Dispersionen liegen im Bereich von 0,5 - 50 %. Auch hier ist die Ursache für die Trübheit des Materials die hohe Kristallinität der eingesetzten Tonerdehydrataufschlammung, die durch die anschließende hydrothermale Alterung noch erhöht wird.

Beide Verfahren sollen hohe Feststoffgehalte (bis zu 30 %) in den gebrauchsfertigen Tonerdehydratdispersionen einstellen. Ein Verdünnen der erhaltenen milchig trüben Dispersionen auf vergleichsweise niedrige Feststoffgehalte (ca. 5 - 10 %) ändert aber nichts an den niedrigen Transluzenzwerten. Die Ursache für die niedrige Transluzenz liegt in der Kristallinität der verwendeten oder hergestellten Ausgangsprodukte. Die so hergestellten Böhmiten führen im kolloidalen Zustand zu Partikeln mit einem Durchmesser  $> 100$  nm.

...

Gemäß EP 0 505 896-A1 werden zur Herstellung wasserdispergierbaren Böhmits kommerziell erhältliche Tonerdehydrate mit unterschiedlichem kristallinen Aufbau (Aluminiumoxidmonohydrate bzw. Aluminiumoxidtrihydrate o. ä.) eingesetzt. In einem Löseprozeß reagiert die hochkristalline Aluminiumkomponente mit hohen Mengen an Salpetersäure bei einem pH-Wert unter 3,5, erhöhtem Druck und der Temperatur zu böhmischen Tonerdehydraten, die kristallin und wasserdispergierbar sind. Diese Materialien weisen alle Kristallitgrößen oberhalb von 6 nm (gemessen am 021-Reflex) auf und werden vornehmlich zur Schleifmittelherstellung eingesetzt.

Nach keinem der beschriebenen Herstellungsverfahren wird auf direktem Wege ein wasserdispergierbares böhmisches Tonerdehydratpulver erzeugt. Diese Verfahren sind aufwendig, da sie sich auf vorhandene Standardprodukte stützen und versuchen, diese durch nachträgliche kostspielige Veredelungsschritte wasserdispergierbar zu machen. Die Kristallinität der so dargestellten Produkte liegt über 5 nm. Wasserdispergierbare Materialien unterhalb dieser Kristallitgröße stehen bislang nicht zur Verfügung. Durch diese Verfahren wird zwangsläufig die Kristallinität der entstehenden wasserdispergierbaren Materialien weiter erhöht. Damit einhergehend kommt es zur Erniedrigung der Transluzenzwerte solcher Materialien.

Aus den oben erwähnten Zusammenhängen stellte sich die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Tonerdehydraten zu entwickeln, bei welchen die Kristallinität unter gleichzeitiger Beibehaltung der wasserdispergierbaren Eigenschaften erniedrigt ist und damit Tonerdehydrate mit höheren Bindekräften zur Verfügung gestellt werden.

...

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man Aluminium-trialkoholate oder teilsubstituierte Aluminium-mono- oder -dialkoholate der Kettenlänge  $C_2$ - $C_{10}$  oder Aluminiumalkoholat-Gemische, wie sie bei der Ziegler-Alfol-Synthese als Zwischenprodukte anfallen, in Gegenwart von unterstöchiometrischen Mengen an Polymerisationsinhibitoren, nämlich monovalenten anorganischen oder organischen Säuren oder deren Anhydride, die ggf. eine weitere funktionelle Gruppe besitzen, wobei die Zugabe entweder zum Aluminiumalkoholat und/oder zum Hydrolysewasser erfolgt, durch Hydrolyse und Polykondensation zu böhmitischen nanokristallinen Tonerdehydraten umgesetzt, die alkoholischen Bestandteile weitestgehend durch Strippen entfernt und das Reaktionsprodukt ggf. trocknet.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung werden als Polymerisationsinhibitoren anorganische Säuren, insbesondere Salzsäure oder HCl-Gas, Salpetersäure oder  $NO_2$ -Gas, Kohlensäure oder  $CO_2$ , oder organische Säuren, insbesondere Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure bzw. deren Anhydride oder kurzkettige monovalente organische Säuren eingesetzt, die ggf. eine weitere funktionelle Gruppe, insbes. die Hydroxyl-Gruppe, die Chlorid-Gruppe oder die Amino-Gruppe, besitzen.

Bevorzugt werden Aluminiumalkoholate der Kettenlänge  $C_3$  bis  $C_6$  umgesetzt.

Die Polymerisationsinhibitoren werden insbesondere in einem Moläquivalent-Verhältnis von 0,1 bis 1,5, vorzugsweise 0,1 bis 0,5, jeweils bezogen auf 1 Moläquivalent Aluminium, zugesetzt.

...

Bevorzugt wird in einem Temperaturbereich zwischen 30°C bis 110°C, vorzugsweise zwischen 60°C und 110°C umgesetzt.

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird dem erhaltenen Tonerdehydrat nach dem Strippen eine weitere unterstöchiometrische Menge an Säure zugesetzt, wobei die oben angegebene obere Grenze nicht überschritten wird.

Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird eine hydrothermale Nachalterung der wäßrigen Tonerdehydrat-Aufschlämmungen durchgeführt, die die Tonerdehydratteilchen unter Beibehaltung der Struktur so stabilisiert, daß der anschließende Trocknungsprozeß eine Aggregation der Primäragglomerate verhindert.

Die Erfindung bezieht sich weiterhin auf die Anwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten und in Wasser dispergierten Tonerdehydrate mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1 - 20 %, insbesondere 5 bis 15 %, bevorzugt etwa 10 %, und zwar insbesondere zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen, um diese Materialien vor chemischem und/oder thermischem Angriff zu schützen, insbesondere mit einem Zusatz an organischem Viskositätsstellmittel wie Cellulosen, Latices oder Polyacrylaten.

...

Erfindungsgemäß hergestellte g trocknet Tonerdehydrate werden insbesondere eingesetzt zur Fertigung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit oder zur Vermischung mit anderen oxidischen Materialien oder ihren Vorstufen auf nanokristalliner Basis zum Aufbau phasenreiner Mischoxidkristalle durch Kalzinierung, insbesondere zur Herstellung von Spinellen oder Mulliten oder zur Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln, wobei bevorzugt durch Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallisationskeimen, in der Form des Bayerits oder seiner eta-Phase, und Säure ein Gel und daraus nach Dehydratisierung in die alpha-Phase mikrokristalliner Korund hergestellt wird.

Durch Einbringen der Polymerisationsmodifikatoren in eine der beiden Reaktionskomponenten oder das Wasser, die zur erfindungsgemäßen Herstellung von synthetischen Tonerdehydraten verwendet werden, kann nachhaltig eine dreidimensionale Verknüpfung der Al-OH-Gruppen unterbunden werden. Normalerweise benötigt die Reaktionsstöchiometrie zur quantitativen Hemmung einer Al-OH-Gruppe mindestens 1 mol des Polymerisationsmodifikators, um ihre Kondensationsfähigkeit während der Hydrolyse oder der Nachalterung zu hemmen. Überraschenderweise stellte sich jedoch heraus, daß die beste Inhibierung bei Verwendung von unterstöchiometrischen Mengen an Polymerisationsmodifikator, also Mengen kleiner 1 mol, erzielt wird. Dabei ist es prinzipiell unerheblich, ob durch Einbringen des Polymerisationsmodifikators in das Al-Alkoholat eine Präkonditionierung der organischen Reaktionskomponente herbeigeführt wird, oder der Polymerisationsmodifikator direkt dem Hydrolysewasser zugesetzt wird. Beide Wege sind möglich.

...



Durch die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte werden erstmals auf direktem Weg nanokristalline böhmitische Tonerdehydrate mit einer Kristallitgröße gemessen am 021-Reflex von  $< 4,0$  nm hergestellt, die wasserdispergierbar sind und klare transluzente Dispersionen ergeben. Die erfindungsgemäß hergestellten nanokristallinen Materialien eröffnen den Zugang zu zahlreichen Anwendungen. So lassen die starken Bindekräfte dieser Materialien temperaturstabile Beschichtungen im Glas-, Keramik- oder Feuerfestbereich zu, ohne daß komplexe netzwerkbildende organische Matrices zur Fixierung der anorganischen Spezies benötigt werden. Beschichtungen mit nanokristallinen Tonerdehydraten ergänzen verbreitete lösungsmittelhaltige Prozesse, wie sie z. B. für die Ormocer-Beschichtungen (organic modified ceramics) eingesetzt werden.

Ormocere basieren auf hydrolysefähigen Aluminiumalkoholaten, die in mehrphasigen Reaktionssystemen mit mindestens bifunktionalen organischen Molekülen umgesetzt werden müssen. Es resultieren nanokristalline Verbindungen, deren Stabilisierung nur in bestimmten organischen Lösungsmitteln gelingt. Diese Materialien sind nicht wasserdispergierbar. Eine Fixierung der Ormoceren auf einem zu beschichtenden Material erfolgt in der Regel durch eine photochemische Reaktion, bei der die vorher eingebrachten bifunktionalen organischen Gruppen verknüpft werden, siehe z. B. DE 3 824 333-A1 und DE 3 834 773-A1.

Für die erfindungsgemäß hergestellten nanokristallinen Tonerdehydrate, die ebenfalls für diese keramischen Anwendungen geeignet sind, wird analog die Bezeichnung Amocere (acid modified ceramics) gebraucht. Im Gegensatz zu Ormoceren werden diese Materialien in wässrigem Milieu stabilisiert und fixiert.

...

Neben den oben erwähnten inzigartigen Vorteilen ermöglichen diese Materialien auch Verbesserungen der Produkteigenschaften der daraus hergestellten Katalysatoren für katalytische Anwendungen. Diese bestehen üblicherweise aus einem Träger und einem auf den Träger aufgebracht katalytischen Material. Als Trägermaterial findet oftmals Aluminiumoxid wegen seiner porösen Struktureigenschaften Verwendung. Eine hohe Porosität ist gewünscht, damit gute Diffusionsgeschwindigkeiten für die Reaktionskomponenten erzielt werden. Der Katalysatorträger muß aber, um den äußeren Kräften, die auf ihn wirken, standhalten zu können, auch eine hohe Bruchfestigkeit aufweisen. Um beides zu verwirklichen, ist es wünschenswert, einen Aluminiumoxidhydrat-Rohstoff zur Verfügung zu haben, der hochporös ist und durch seine hohen Bindekräfte die Bruchfestigkeit positiv beeinflusst. Eine hohe Bindekraft liegt dann vor, wenn das Aluminiumoxidhydrat in seiner katalytisch wirksamen Form, der gamma-Phase, eine hohe Oberfläche aufweist. Die durch das erfindungsgemäß beschriebene Herstellungsverfahren erhaltenen nanokristallinen Tonerdehydrate zeigen in der gamma-Phase im Vergleich zu anderen wasserdispergierbaren Tonerden sehr hohe Oberflächenwerte, und zwar bis zu  $345 \text{ m}^2/\text{g}$  nach dreistündiger Aktivierung bei  $550^\circ\text{C}$ . Damit eröffnen sich für Materialien mit diesen Produktmerkmalen im Bereich der Stabilisierung von Katalysatorträgern durch die Erhöhung der Bindekräfte auch interessante katalytische Anwendungen.

Die Einsatzgebiete der nanokristallinen wasserdispergierbaren Tonerdehydrate sind vielfältig. So können sie zur Porenmodifizierung bei der Synthese von anorganischen Membranen, zur Herstellung von Schleifmitteln, als Ausgangsstoffe für synthetische phasenreine Mischoxide z. B. Spinelle oder Mullite, als Lackverdicker und als Trägerrohstoff für Katalysatoren Verwendung finden.

...

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren und die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Produkte.

Die zur Charakterisierung der synthetisierten Produkte eingesetzten analytischen Methoden waren:

### 1. Bestimmung der Kristallitgröße

Sie erfolgte durch Auswertung des Röntgenbeugungsdiagramms der synthetisierten Tonerdehydrate am 021-Reflex des Böhmits mit Hilfe der Scherrerformel

$$\text{Kristallitgröße}_{021\text{-Reflex}} \text{ (nm)} = \frac{K \times \text{Lambda} \times 57,3}{\text{Beta} \times \cos 2 \text{ Theta}}$$

worin

K = Konstante für Pulverteilchen (Formfaktor)=0,9

Lambda = Wellenlänge d. Röntgenstrahlung = 0,15406 nm

Beta = korrigierte apparative Linienverbreiterung  
für Zählrohrgoniometer, reflexabhängig

Theta = reflexabhängig, hier ca. 28°, bedeuten.

### 2. Bestimmung der Dispergierbarkeit

Sie erfolgte durch 10minütiges Einrühren einer bestimmten Tonerdehydratmenge in eine Wasservorlage. Die Tonerdehydratmenge wurde so gewählt, daß bei 100%iger Dispergierbarkeit 10 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Dispersion vorlagen. Die nicht dispergierten Teilchen dieser Dispersion wurden dann durch Zentrifugation (20 Minuten bei 2400 Upm) abgetrennt. Der nicht dispergierte Anteil wurde 5 Stunden bei 120°C getrocknet und als Rückstand ausgewogen. Die Berechnung erfolgte über die Beziehung:

$$\text{Dispergierbarkeit \%} = 100 \% - \text{Rückstand \%}$$

...

### 3. Bestimmung der Transluzenz

Der Überstand der zentrifugierten Dispersion aus der Dispergierbarkeitsbestimmung wurde 1 : 10 verdünnt und im Spektralphotometer bei 450 nm in einer 1 cm Küvette gegen Wasser als Blindprobe gemessen. Die Transluzenz wurde als Lichtdurchlässigkeit in % angezeigt.

### 4. Bestimmung des Porenvolumens

Sie erfolgte nach der ASTM-Methode D 4284-83 an der 3 Stunden bei 550°C aktivierten Tonerdeprobe. Die Angaben für das Porenvolumen beziehen sich auf eine Auswertung der Porenradialen bis 100 nm.

### 5. Bestimmung der Oberfläche

Sie erfolgte an der 3 Stunden bei 550°C aktivierten Tonerdeprobe nach der ASTM-Methode D 4567-86.

...

## HERSTELLUNGSBEISPIELE

### Beispiel 1: Menge Polymerisationsmodifikator (PM)

Dieses Beispiel verdeutlicht anhand der Versuche 1 - 3 den Einfluß, den die Zusatzmenge des Polymerisationsmodifikators, der zur Präkonditionierung der Alkoholatreaktionskomponente dient, auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz hat. Diese Zusammenhänge werden in den Versuchen 1 - 3 am Beispiel des Reaktionssystems Essigsäureanhydrid/Al-triisopropylat dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 1 - 3 erhalten werden, sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Überraschenderweise zeigt sich, daß mit einer unterstöchiometrischen Menge an Essigsäureanhydrid (vgl. Versuch Nr. 2) die höchste Wasserdispergierbarkeit und die höchste Transluzenz erreicht wird.

#### Versuch 1:

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 1

Bei 130°C aufgeschmolzenes, mit Isopropanol verdünntes Al-triisopropylat (DOROX<sup>R</sup> D10) (1,47 mol Al) wurde mit 150 g (1,47 mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Der sich bildende Essigsäurepropylester wurde abdestilliert. Die verbliebene Reaktionskomponente wurde dann bei ca. 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Es bildete sich ein hellweißer Niederschlag an Tonerdehydrat. Diese Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von der freigesetzten Alkoholkomponente durch azeotrope Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden in der Wärme bei 85°C - 90°C gealtert. Dabei wurde die Ton-

...

erdehydrataufschlammung immer lichtdurchlässiger. Der pH-Wert der so erhaltenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschlammung betrug 4,3. Die Trocknung der wäßrigen Tonerdehydrataufschlammung wurde mit Hilfe eines üblichen Laborsprühtrockners vorgenommen.

#### Versuch 2:

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,5

Das bei 130°C aufgeschmolzene, mit Isopropanol verdünnte Al-triisopropylat (DOROX<sup>R</sup> D10) (1,47 mol Al) wurde diesmal mit 75 g (0,73 mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Versuch Nr. 1. Der resultierende pH-Wert des aus Versuch Nr. 2 erhaltenen auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydratslurries betrug vor Sprühtrocknung 4,6.

#### Versuch 3:

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Das bei 130°C aufgeschmolzene mit Isopropanol verdünnte Al-triisopropylat (DOROX<sup>R</sup> D10) (1,47 mol Al) wurde mit 18,5 g (0,18 mol) Essigsäureanhydrid versetzt. Die Versuchsdurchführung erfolgte analog zu Versuch Nr. 1. Der resultierende pH-Wert des aus Versuch Nr. 3 erhaltenen auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydratslurries betrug vor Sprühtrocknung 5,2.

...

**Beispiel 2:    Verwendung von Mischalkoholaten od r Al-tri-n-hexanolat**

Beispiel 2 zeigt anhand des Versuchs 4, daß erfindungsgemäß auch die Verwendung von längerkettigen Al-alkoholaten zu Tonerdehydraten führt, die wasserdispergierbar sind und eine hohe Transluzenz aufweisen. Dieser Zusammenhang wird im Versuch 4 am Beispiel des Reaktionssystems Essigsäureanhydrid/Al-tri-n-hexanolat dargestellt.

Die physikalischen Daten des Tonerdehydrats, das nach Versuch 4 erhalten wird, sind auch in Tabelle 1 festgehalten. Überraschenderweise zeigt sich, daß bei Verwendung von unterstöchiometrischen Mengen an Essigsäureanhydrid trotz langsamerer Hydrolysegeschwindigkeit des längerkettigen Al-tri-n-hexanolats im Vergleich zu kurzkettigen Al-triisopropylat (vgl. Versuch 2) eine gleichhohe Wasserdispergierbarkeit und Transluzenz erreicht wird.

**Versuch 4:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,5

1,47 mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat oder Mischalkoholat aus dem Ziegler/Alfol-Prozeß wurden bei 130°C mit 0,73 mol Essigsäureanhydrid versetzt. Diese Reaktionskomponente wurde dann bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Es bildete sich ein weißer Niederschlag an Tonerdehydrat. Diese Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von der freigesetzten Alkohol- bzw. Esterkomponente durch Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden bei 85°C - 90°C gealtert. Dabei wurde die Tonerdehydrataufschlammung immer lichtdurchlässiger. Der

...

pH-Wert der so erhaltenen, auf Zimmertemperatur abgekühlten Tonerdehydrataufschlammung betrug 4,0. Die Trocknung der wässrigen Tonerdehydrataufschlammung wurde mit Hilfe eines üblichen Laborsprühtrockners vorgenommen.

### Beispiel 3: Nachalterungszeit

Beispiel 3 zeigt, daß erfindungsgemäß die Nachalterungszeit der gestrippten Tonerdehydrataufschlammung einen positiven Einfluß auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz des dispergierten Tonerdehydratpulvers hat. Im Reaktionssystem Essigsäure/Al-triisopropylat wird dieser Zusammenhang besonders deutlich, wenn wie in den Versuchen 5 und 6 extrem unterstöchiometrische Einsatzmengen an Polymerisationsmodifikator (0,12 mol/mol Al) verwendet werden.

Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die sich aus den Versuchen 5 und 6 ergeben, sind auch in Tabelle 1 zusammengestellt.

### Versuch 5 und Versuch 6:

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Die Versuche 5 und 6 wurden entsprechend Versuch 3 durchgeführt. Anstelle des Essigsäureanhydrids aus Versuch 3 wurde hier jedoch in beiden Versuchen Essigsäure (0,18 mol) als Polymerisationsmodifikator eingesetzt. Die Alterungszeit wurde von 3 Stunden 85°C - 90°C in Versuch 5 auf 8 Stunden 85°C - 90°C in Versuch 6 erhöht.

...



**Tabelle 1:    Physikalische Daten der AMOCERE**  
**der Versuche 1 - 6**

Beispiel	1			2	3	
Versuch	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6
Al-Alkoholat	Al-tri-isoprop.	Al-tri-isoprop.	Al-tri-isoprop.	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-isoprop.	Al-tri-isoprop.
Polymerisations-modifikator	Essigs.-anhydrid	Essigs.-anhydrid	Essigs.-anhydrid	Essigs.-anhydrid	Essig-säure	Essig-säure
mol Polymerisations-modifikator / mol Al	1.0	0.5	0.12	0.5	0.12	0.12
Alterungszeit und Temperatur	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	8 h 85-90°C
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.7	59.6	70.3	63.1	65.9	69.2
10%ige Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dispersion in H <sub>2</sub> O						
% Dispergierbarkeit	93.9	97.9	82.6	99.1	90.9	98.2
% Transluzenz	79.8	97.4	74.0	97.8	71.6	85.0
Kristallitgröße (nm)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) 3h 550°C	345	303	283	318	288	293
Porenvolumen (ml/g) 3h 550°C	0.85	0.72	0.50	0.61	0.56	0.74
Phase	nanokristalliner Böhmit					
pH-Wert der Aufschlämmung vor der Trocknung	4.3	4.6	5.2	4.0	5.1	5.7

**Beispiel 4:      Zusätzliche Säuremeng**

Beispiel 4 zeigt, daß entsprechend den erfindungsgemäßen Ansprüchen die weitere Zugabe einer monovalenten Säure, z. B. in die Tonerdehydrataufschlammung nach der Alterung der gestrippten Tonerdehydrataufschlammung einen positiven Einfluß auf die Wasserdispergierbarkeit und die erzielbare Transluzenz des dispergierten Tonerdehydratpulvers hat. Die zweite Zugabe, hier an Essigsäure, dient nicht mehr der Polymerisationshemmung, sondern beeinflußt die wasserdispergierenden Eigenschaften des resultierenden Tonerdehydrats. Zusätzlich zur Erhöhung der Wasserdispergierbarkeit wird auch eine viskositätsstabilere Dispersion erhalten. Im Reaktionssystem Essigsäure/Al-triisopropylat wird dieser Zusammenhang durch die Versuche 7 und 8 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 7 und 8 erhalten werden, und der Einfluß auf die Stabilisierung der Viskosität der Dispersion durch die zweite Säuremenge sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Versuch 7: Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,5

1,47 mol aufgeschmolzenes isopropanolhaltiges Al-triisopropylat wurde bei 95°C mit 0,73 mol Essigsäure versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde dann bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend gereinigt und anschließend 3 Stunden bei 85°C - 90°C gealtert. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung wurde wie im Versuch 1 beschrieben aufgearbeitet.

...

**Versuch 8:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,5

Es wurde in Versuch 8 analog zu Versuch 7 verfahren, jedoch wurde der gestrippten Tonerdehydrataufschlammung nach der üblichen Alterungszeit (3 Stunden bei 85°C - 90°C) eine zweite Menge an Essigsäure (0,06 mol/mol Al) zugegeben. Die so angesäuerte Tonerdehydrataufschlammung wurde wie in Versuch 1 beschrieben aufgearbeitet.

**Beispiel 5:    Verschiedene organische Säuren**

Beispiel 5 zeigt, daß erfindungsgemäß die Verwendung von verschiedenen monovalenten organischen Säuren als Polymerisationsmodifikatoren möglich ist. Im Reaktionssystem Essigsäure bzw. Propionsäure bzw. Milchsäure und Al-tri-n-hexanolat wird dieser Zusammenhang in den Versuchen 10, 11 und 12 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 10, 11 und 12 resultieren, sind in Tabelle 2 festgehalten.

**Versuch 9:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

1,47 mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat wurde bei 90°C mit 0,18 mol Essigsäure versetzt. Diese trübe Reaktionsmischung wurde bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 3 Stunden bei 85°C - 90°C gealtert. Gemäß den Erfahrungen aus Beispiel 4 wurde der

...

Tonerdehydrataufschlammung eine zweite Essigsäuremenge (0,017 mol/mol Al) zugegeben. Der pH-Wert der Tonerdehydrataufschlammung vor der Sprühtrocknung betrug 4,2. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

**Versuch 10:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Die Essigsäuremengen des Versuchs 9 wurden durch Propionsäure ersetzt und eine Tonerdehydrataufschlammung erhalten mit pH 4,6 vor der Sprühtrocknung. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

**Versuch 11:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Die Essigsäuremengen des Versuchs 9 wurden durch Milchsäure ersetzt und die zweite Milchsäurezugabemenge auf 0,06 mol/mol Al erhöht. Es wurde eine Tonerdehydrataufschlammung erhalten mit pH 4,5 vor der Sprühtrocknung. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

**Beispiel 6: Verschiedene anorganische Säuren**

Beispiel 6 zeigt, daß erfindungsgemäß der Einsatz von verschiedenen monovalenten anorganischen Säuren bzw. Säureanhydriden als Polymerisationsmodifikatoren möglich ist. Im Reaktionssystem HCl-Gas bzw. Salpetersäure und Al-tri-n-hexanolat wird dieser Zusammenhang in den Versuchen 12 und 13 dargestellt. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus den Versuchen 12 und 13 erhalten wurden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

...

**V rsuch 12:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Bei 90°C wurden 0,18 mol HCl-Gas in 1,47 mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat eingeleitet. Die grünliche Reaktionsmischung wurde bei etwa 80°C mit destilliertem Wasser im Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser = 1 : 26 hydrolysiert. Die sich bildende Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 3 Stunden bei 85°C - 90°C gealtert. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung hatte einen pH-Wert von 3,9. Sie wurde wie in Versuch 1 beschrieben aufgearbeitet.

**Versuch 13:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,12

Der Versuch 13 wurde analog zu Versuch 12 durchgeführt, jedoch wurde anstelle der HCl-Gaseinleitung rauchende Salpetersäure (0,18 mol) in das Al-alkoholat eingetropft. Der pH-Wert des Tonerdehydratslurry vor der Sprühtrocknung betrug 5,0. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch Nr. 1 beschrieben.

...

**Tabelle 2: Physikalische Daten der AMOCERE  
der Versuche 7 - 13**

Beispiel	4		5			6	
Versuch	Nr. 7	Nr. 8	Nr. 9	Nr. 10	Nr. 11	Nr. 12	Nr. 13
Al-Alkoholat	Al-tri-isoprop.	Al-tri-isoprop.	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat	Al-tri-n-hexanolat
Polymerisations-modifikator	Essig-säure	Essig-säure	Essig-säure	Propion-säure	Milch-säure	HCl-Gas	HNO <sub>3</sub> rauchend
mol Polymerisations-modifikator / mol Al	0.5	0.5	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
Alterungszeit und Temperatur	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C	3 h 85-90°C
zusätzliche Säure-zugabe (mol/mol Al)	ohne	0.06 nach der Alterung	0.017 nach der Alterung	0.017 nach der Alterung	0.06 nach der Alterung	ohne	ohne
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57.3	57.4	66.6	68.1	61.9	66.2	64.5
10%ige Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dispersion in H <sub>2</sub> O							
% Dispergierbarkeit	94.5	98.0	99.3	98.7	99.1	98.5	97.6
% Transmission	93.8	96.3	95.5	92.4	96.1	94.5	94.9
Viskosität nach 1 Tag (mPas)	54	24	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
5 Tagen (mPas)	1480	54	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
Kristallitgröße (nm)	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4	< 4
Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) 3h 550°C	317	321	300	299	335	222	277
Porenvolumen (ml/g) 3h 550°C	0.67	0.71	0.54	0.54	0.38	0.31	0.38
Phase	nanokristalliner Böhmit						
pH-Wert der Aufschlämmung vor der Trocknung	< 6	< 6	4.2	4.6	4.5	3.9	5.0

**ERSATZBLATT**

**Beispiel 7:    Polymerisationsmodifikatoren in der  
Wasserphase**

Beispiel 7 zeigt in den Versuchen 14 und 15, daß die hydrolysefähigen Al-alkoholate auch ohne Präkonditionierung an der dreidimensionalen Verknüpfung, der sich in der Hydrolyse bildenden Al(OH)-Gruppen, gehindert werden können. Dies gelingt durch Versetzen der zur Hydrolyse eingesetzten Wasserphase mit den beanspruchten Polymerisationsmodifikatoren. Versuch 14 verwendet Al-triisopropylat und wäßrige Essigsäure und Versuch 15 verwendet Al-tri-n-hexanolat und wäßrige HNO<sub>3</sub> als Reaktanten. Die physikalischen Daten der Tonerdehydrate, die aus diesen Versuchen erhalten werden, sind in Tabelle 3 festgehalten.

**Versuch 14:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,17

1,15 mol aufgeschmolzenes isopropanolhaltiges Al-triisopropylat (DOROX<sup>R</sup> D10) wurde sukzessive bei 80°C in Wasser, welches zuvor mit 11,9 g Essigsäure (0,173 mol/mol Al) angesäuert wurde, eingetropft. Das Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser betrug 1 : 41. Diese Reaktionsmischung wurde etwa 45 Minuten bei 80°C gehalten. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation befreit und anschließend 4 Stunden bei 95°C gealtert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

...

**Versuch 15:**

Molverhältnis PM : Al-alkoholat = 0,17

1,15 mol aufgeschmolzenes hexanolhaltiges Al-tri-n-hexanolat wurde sukzessive bei 75°C in Wasser, welches zuvor mit 20,1 g HNO<sub>3</sub> (65%ig) (0,194 mol/mol Al) angesäuert wurde, eingetropft. Das Molverhältnis Al-alkoholat : Wasser betrug 1 : 15. Diese Reaktionsmischung wurde ca. 60 Minuten bei 75°C gehalten. Die erhaltene Tonerdehydrataufschlammung wurde unter Zusatz von Wasser von dem Alkohol durch Destillation weitgehend befreit und anschließend 6 Stunden in der Wärme bei 95°C gealtert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Versuch 1 beschrieben.

**ANWENDUNGSBEISPIELE****Beispiel 8: Glasbeschichtung**

Beispiel 8 zeigt in Versuch 16, daß mit Hilfe dieser dispergierten nanokristallinen Tonerdehydratteilchen eine durchsichtige Beschichtung auf einem Werkstoff, hier Glas, aufgetragen werden kann. Diese Beschichtung erfolgt aus der wäßrigen Phase und benötigt keine komplexen Lösungsmittelsysteme, wie bei bisher üblichen Verfahren. Die Beschichtungsdicke kann durch die Viskosität der Dispersion gesteuert werden. Die Fixierung der Beschichtungsschicht auf dem Werkstoff (hier Glas) erfolgt durch einfache Trocknung (bei 20°C - 120°C). Diese Beschichtung wird nach der Trocknung bei Temperaturen über 450°C in die gamma-Phase umgewandelt und wirkt dann als chemischer und/oder thermischer Schutz vor Zerstörung für den beschichteten Werkstoff.

...



**Versuch 16:**

11,3 g des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 15 wurden in 68,7 g Wasser eingerührt. Nach 10minütigem Rühren entstand eine 10%ige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Dispersion, die in einer Laborzentrifuge (20 Minuten bei 2400 Upm) von undispergiertem Material befreit wurde. Die Viskosität der Dispersion war kleiner 20 mPas. Um eventuelle Lufteinschlüsse zu entfernen, wurde die Dispersion evakuiert. Als Beschichtungswerkstoff dienten handelsübliche Objektträger (75 x 25 x 3 mm), die normalerweise zu mikroskopischen Zwecken eingesetzt werden. Vor der Beschichtungsprozedur wurden sie entfettet und entstaubt. Um eine gleichmäßige Beschichtung zu gewährleisten, wurden die in die Dispersion eingetauchten Objektträger nach einer Tauchzeit von etwa 2 min mit Hilfe des Motors (Geschwindigkeit etwa 2,5 cm/min) herausgezogen. Durch dieses langsame Herausziehen war eine dünne gleichmäßige Schicht garantiert. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wurden die beschichteten Objektträger im Muffelofen bei 550°C behandelt.

Zur Prüfung der thermischen Widerstandsfähigkeit dieser beschichteten Objektträger wurde sie im Vergleich zu einem unbeschichteten Objektträger 3 min in die Flamme eines Brenners gehalten. Bei dieser Temperaturbeanspruchung ( $T > 1300^\circ\text{C}$ ) schmolz das unbeschichtete Material. Der beschichtete Objektträger blieb überraschenderweise formstabil.

...

**Tabelle 3: Physikalische Daten der AMOCERE  
der Versuche 14 - 15**

Beispiel	7	
Versuch	Nr. 14	Nr. 15
Al-Alkoholat	Al-tri-isoprop.	Al-tri-n-hexanolat
Polymerisations-modifikator	Essig-säure	Salpeter-säure
mol Polymerisations-modifikator / mol Al	0.17	0.17
Alterungszeit und Temperatur	4 h 95°C	6 h 95°C
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.2	72.5
10%ige Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dispersion in H <sub>2</sub> O % Dispergierbarkeit % Transmission	98.0 94.2	98.8 91.1
Kristallitgröße (nm)	< 4	< 4
Oberfläche (m <sup>2</sup> /g) 3h 550°C	320	296
Phase	nanokristalliner Böhmit	

**Beispiel 9: Trägerherstellung**

Beispiel 9 zeigt anhand von Versuch 17, daß die Herstellung von stabilen Katalysatorträgern (hier in Kugelform) über bekannte Verfahren (DE 3 212 249-C2) möglich ist. Es entstanden stabile Träger mit hochfesten Oberflächen in der gamma-Phase. Die physikalischen Daten des Kugelträgers sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

**Versuch 17:**

Als Basis für die Herstellung eines kugelförmigen Katalysatorträgers diente Tonerdehydrat aus Versuch 15. Es wurden 40,8 g Tonerdehydratpulver in 158,3 g Wasser, welches vorher mit 0,5 g  $\text{HNO}_3$  (65%ig) versetzt wurde, eingegrührt. Nach 10minütigem Rühren wurde die erhaltene Dispersion entlüftet. Der kugelförmige Katalysatorträger wurde durch Vertropfung dieser Dispersion über eine 0,8 mm Düse in 6 %iges Ammoniakwasser hergestellt. Die Tonerdehydratkugeln wurden gewaschen, getrocknet und 3 Stunden bei 550°C im Muffelofen zur katalytisch wirksamen gamma-Phase umgewandelt.

...

**Tabelle 4:      Physikalische Daten des Kugelträgers  
                  (3 h/550°C aktiviert) aus Versuch 17**

<b>Festigkeit:</b>	<b>200 N/Kugel</b>
<b>Wasserstabilität:</b>	<b>100 %</b>
<b>Durchmesser:</b>	<b>1,74 mm</b>
<b>Oberfläche:</b>	<b>261 m<sup>2</sup>/g</b>
<b>Porenvolumen: (bis 100 nm)</b>	<b>0,49 ml/g</b>

...

**Beispiel 10: Mischoxidherstellung**

Beispiel 10 verdeutlicht anhand der Versuche 18 und 19, daß Mischoxide wie z. B. der MgO-Spinell oder der Mullit auf Basis der wasserdispergierbaren Tonerdehydrate hergestellt werden können. Das Besondere bei diesem Herstellungsverfahren für Mischoxide ist, daß synthetische oxidische Komponenten im nanokristallinen Bereich so gleichmäßig fixiert werden, daß beim anschließenden Kalzinierungsschritt der Kristallaufbau des Mischoxids phasenrein erfolgen kann.

**Versuch 18: Spinellherstellung**

Spinellstöchiometrie = 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /28 % MgO

Eine wäßrige Dispersion des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 14, die 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthielt, wurde unter Rühren mit einer 50%igen Magnesiumacetatlösung versetzt, bis die Spinellstöchiometrie erreicht war. Nach 10minütigem Rühren wurde die Dispersion sprühgetrocknet. Das so erhaltene Tonerdehydratpulver wurde bei 700°C und 1300°C kalziniert und zeigte einen phasenreinen Kristallaufbau des MgO-Spinells.

**Versuch 19: Mullitherstellung**

Mullitstöchiometrie = 72 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /28 %  $\text{SiO}_2$

Durch Ionenaustausch einer 6%igen Natriumwasserglaslösung wurde natriumfreie ortho-Kieselsäure erhalten. Diese Kieselsäure wurde in eine 10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige wäßrige Dispersion des Tonerdehydratpulvers aus Versuch 15 eingerührt, bis die Mullitstöchiometrie erreicht war. Die Dispersion wurde sprühgetrocknet und anschließend 3 Stunden bei

...

1250°C kalziniert. Das Röntgenspektrum zeigte einen phasenreinen Kristallaufbau des Mullits.

### Beispiel 11: Schleifmittelherstellung

Hochleistungsschleifmittel basieren heute vielfach auf mikrokristallinem Korund. Auf Basis der Tonerdehydrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt wurden, gelang die Herstellung von mikrokristallinem Korund. Überraschenderweise entstand besonders geeigneter Korund durch den Zusatz von Kristallisationskeimen von Tonerde in der eta-Phase zur Tonerdedispersion. Beispiel 11 veranschaulicht dies durch Versuch 20.

#### Versuch 20:

Das in Versuch 15 hergestellte Produkt wurde zur Herstellung einer 20%igen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltenden Dispersion verwendet. Dieser Dispersion wurde 1,0 % feinkörnige Tonerde (100 % < 2  $\mu\text{m}$  und 50 % < 0,6  $\mu\text{m}$ ) in der eta-Phase als Kristallisationskeime zugesetzt. Die verdickte Dispersion wurde bei 120°C getrocknet und bei 1130°C zu alpha-Tonerde umgewandelt. Durch die verwendeten Kristallkeime in der eta-Phase gelang es bei niedrigen Temperaturen, mikrokristalline alpha-Tonerde herzustellen. Die Kristallitgröße dieses Korunds liegt zwischen 60 nm und 90 nm (gemessen am 113-Reflex). Dieser Korund ist hervorragend als Hochleistungsschleifmittel geeignet.

...

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Tonerdehydraten böhmischer Struktur,  
dadurch gekennzeichnet, daß man Aluminium-trialkoholate oder teilsubstituierte Aluminium-mono- oder -dialkoholate der Kettenlänge  $C_2-C_{10}$  oder Aluminiumalkoholat-Gemische, wie sie bei der Ziegler-Alfol-Synthese als Zwischenprodukte anfallen, in Gegenwart von unterstöchiometrischen Mengen an Polymerisationsinhibitoren, nämlich monovalenten anorganischen oder organischen Säuren oder deren Anhydride, die ggf. eine weitere funktionelle Gruppe besitzen, wobei die Zugabe entweder zum Aluminiumalkoholat und/oder zum Hydrolysewasser erfolgt, durch Hydrolyse und Polykondensation zu böhmischen nanokristallinen Tonerdehydraten umsetzt, die alkoholischen Bestandteile weitestgehend durch Strippen entfernt und das Reaktionsprodukt ggf. trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsinhibitoren als anorganische Säuren Salzsäure oder HCl-Gas, Salpetersäure oder  $NO_2$ -Gas, Kohlensäure oder  $CO_2$  oder als organische Säuren Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure bzw. deren Anhydride oder kurzkettige monovalente organische Säuren sind, die ggf. eine weitere funktionelle Gruppe, insbes. die Hydroxyl-Gruppe, die Chlorid-Gruppe oder die Amino-Gruppe, besitzen.

...

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
man Aluminiumalkoholate der Kettenlänge  $C_3$  bis  $C_6$   
umsetzt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
man die Polymerisationsinhibitoren in einem  
Moläquivalent-Verhältnis von 0,1 bis 1,5,  
vorzugsweise 0,1 bis 0,5, jeweils bezogen auf 1  
Moläquivalent Aluminium, zusetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
man in einem Temperaturbereich zwischen  $30^{\circ}\text{C}$  bis  
 $110^{\circ}\text{C}$  und vorzugsweise zwischen  $60^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  um-  
setzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
man dem erhaltenen Tonerdehydrat nach dem Strippen  
eine weitere unterstöchiometrische Menge an Säure  
zusetzt, wobei die in Anspruch 4 angegebene obere  
Grenze nicht überschritten wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
man eine hydrothermale Nachalterung der wäßrigen  
Tonerdehydrat-Aufschlammungen durchführt, die die  
Tonerdehydratteilchen unter Beibehaltung der Struk-  
tur so stabilisiert, daß der anschließende Trock-  
nungsprozeß eine Aggregation der Primäragglomerate  
verhindert.

...



8. Anwendung der nach den Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten und in Wasser dispergierten Tonerdehydrate mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 1 - 20 %, insbesondere 5 bis 15 %, bevorzugt etwa 10 %,
9. Anwendung nach Anspruch 8, zur Beschichtung von Werkstoffen wie Glas, Metall oder Kunststoffen, um diese Materialien vor chemischem und/oder thermischem Angriff zu schützen, insbes. mit einem Zusatz an organischem Viskositätsstellmittel wie Cellulosen, Latices oder Polyacrylaten.
10. Anwendung der nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten, getrockneten Tonerdehydrate, zur Fertigung von Katalysatorträgern mit hoher Festigkeit oder zur Vermischung mit anderen oxidischen Materialien oder ihren Vorstufen auf nanokristalliner Basis zum Aufbau phasenreiner Mischoxidkristalle durch Kalzinierung, insbesondere zur Herstellung von Spinellen oder Mulliten oder zur Herstellung von Hochleistungsschleifmitteln, wobei insbesondere durch Zusatz von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallisationskeimen, in der Form des Bayerits oder seiner eta-Phase, und Säure ein Gel und daraus nach Dehydratisierung in die alpha-Phase mikrokristalliner Korund hergestellt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 94/01089A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01F7/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01F C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US,A,4 676 928 (LEACH ET AL.) 30 June 1987 cited in the application see column 2, line 26 - line 56 ---	1-10
Y	EP,A,0 314 166 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 3 May 1989 see column 4, lines 27-34; column 6, lines 21-41; column 5, lines 35-57; claims ---	1-10
Y	EP,A,0 238 103 (SOLVAY) 23 September 1987 see page 3, line 5 - line 13; claims ---	1
Y	EP,A,0 125 507 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21 November 1984 see page 3, line 5 - line 13; claims ---	1-10
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 January 1995

Date of mailing of the international search report

12.01.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/DE 94/01089

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 177 198 (THE STATE OF JAPAN) 9 April 1986 see page 7, line 7 - line 28; claims 1,4,6 ---	1,2
A	US,A,4 202 870 (WEBER ET AL.) 13 May 1980 see the whole document ----	1-6
A	CERAMICS INTERNATIONAL, vol.15, no.5, 1989, BARKING (GB) pages 255 - 270 G. POUSKOULELI 'Metallorganic compounds as preceramic materials II. Oxide ceramics.' -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/DE 94/01089

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4676928	30-06-87	DE-A, C 3643984	06-08-87
EP-A-0314166	03-05-89	DE-A- 3736686	11-05-89
		DE-A- 3880785	09-06-93
		JP-A- 2022105	25-01-90
		US-A- 5049371	17-09-91
EP-A-0238103	23-09-87	FR-A- 2593166	24-07-87
		AU-B- 586323	06-07-89
		AU-A- 6927487	15-09-88
		DE-A- 3778187	21-05-92
		JP-A- 62171901	28-07-87
		US-A- 4830993	16-05-89
EP-A-0125507	21-11-84	JP-C- 1684092	31-07-92
		JP-B- 3046401	16-07-91
		JP-A- 59195504	06-11-84
		JP-C- 1684096	31-07-92
		JP-B- 3046402	16-07-91
		JP-A- 59213602	03-12-84
		JP-A- 59213603	03-12-84
		JP-A- 59209854	28-11-84
		JP-A- 59213665	03-12-84
		DE-A- 3473437	22-09-88
		US-A- 4579594	01-04-86
		US-A- 4668299	26-05-87
EP-A-0177198	09-04-86	JP-C- 1602825	29-03-91
		JP-B- 2033644	30-07-90
		JP-A- 61083603	28-04-86
		CA-A- 1251192	14-03-89
		DE-A- 3583788	19-09-91
US-A-4202870	13-05-80	CA-A- 1120694	30-03-82
		EP-A, B 0018035	29-10-80
		JP-C- 1166614	08-09-83
		JP-A- 55149124	20-11-80
		JP-B- 57061694	25-12-82

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C01F7/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C01F C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US,A,4 676 928 (LEACH ET AL.) 30. Juni 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 56 ---	1-10
Y	EP,A,0 314 166 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT) 3. Mai 1989 siehe Spalte 4, Zeilen 27-34; Spalte 6, Zeilen 21-41; Spalte 5, Zeilen 35-57; Ansprüche ---	1-10
Y	EP,A,0 238 103 (SOLVAY) 23. September 1987 siehe Seite 3, Zeile 5 - Zeile 13; Ansprüche --- -/-	1

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Januar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

2. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zalm, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP,A,0 125 507 (KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 21. November 1984 siehe Seite 14, Zeilen 8-14; Seite 9, Zeilen 6-16; Ansprüche 1,8 ---	1-10
A	EP,A,0 177 198 (THE STATE OF JAPAN) 9. April 1986 siehe Seite 7, Zeile 7 - Zeile 28; Ansprüche 1,4,6 ---	1,2
A	US,A,4 202 870 (WEBER ET AL.) 13. Mai 1980 siehe das ganze Dokument ---	1-6
A	CERAMICS INTERNATIONAL, Bd.15, Nr.5, 1989, BARKING (GB) Seiten 255 - 270 G. POUSKOULELI 'Metallorganic compounds as preceramic materials II. Oxide ceramics.' -----	

# INTERNATION R RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01089

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4676928	30-06-87	DE-A, C 3643984	06-08-87
EP-A-0314166	03-05-89	DE-A- 3736686	11-05-89
		DE-A- 3880785	09-06-93
		JP-A- 2022105	25-01-90
		US-A- 5049371	17-09-91
EP-A-0238103	23-09-87	FR-A- 2593166	24-07-87
		AU-B- 586323	06-07-89
		AU-A- 6927487	15-09-88
		DE-A- 3778187	21-05-92
		JP-A- 62171901	28-07-87
		US-A- 4830993	16-05-89
EP-A-0125507	21-11-84	JP-C- 1684092	31-07-92
		JP-B- 3046401	16-07-91
		JP-A- 59195504	06-11-84
		JP-C- 1684096	31-07-92
		JP-B- 3046402	16-07-91
		JP-A- 59213602	03-12-84
		JP-A- 59213603	03-12-84
		JP-A- 59209854	28-11-84
		JP-A- 59213665	03-12-84
		DE-A- 3473437	22-09-88
		US-A- 4579594	01-04-86
		US-A- 4668299	26-05-87
EP-A-0177198	09-04-86	JP-C- 1602825	29-03-91
		JP-B- 2033644	30-07-90
		JP-A- 61083603	28-04-86
		CA-A- 1251192	14-03-89
		DE-A- 3583788	19-09-91
US-A-4202870	13-05-80	CA-A- 1120694	30-03-82
		EP-A, B 0018035	29-10-80
		JP-C- 1166614	08-09-83
		JP-A- 55149124	20-11-80
		JP-B- 57061694	25-12-82

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**